

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-100374  
(P2002-100374A)

(43)公開日 平成14年4月5日(2002.4.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M	4/90	H 0 1 M	M 5 H 0 1 8
	4/86		B 5 H 0 2 6
	4/88		K
	8/02		E
	8/10		

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願2001-220549(P2001-220549)  
(22)出願日 平成13年7月19日(2001.7.19)  
(31)優先権主張番号 特願2000-220977(P2000-220977)  
(32)優先日 平成12年7月21日(2000.7.21)  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004282  
日本電池株式会社  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地  
(72)発明者 津村 直宏  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内  
(72)発明者 人見 周二  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内  
(72)発明者 安田 秀雄  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内

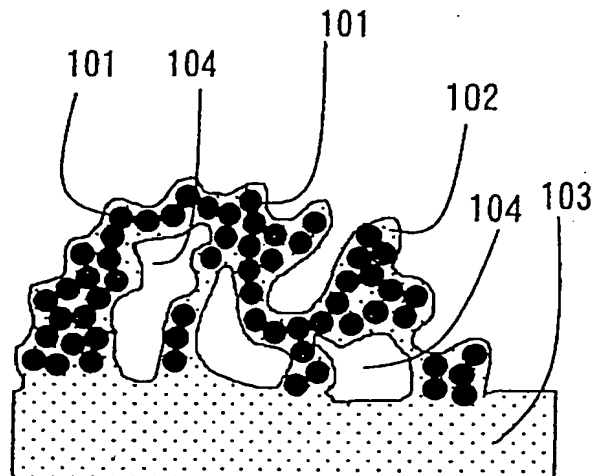
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池用電極およびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】高い触媒活性と、高い耐CO被毒性をもち、少ない触媒金属量で高効率な燃料電池用電極を提供する。

【解決手段】陽イオン交換樹脂102とカーボン粒子101と触媒金属とを含む固体高分子電解質-触媒複合電極において、その触媒金属を非晶質状態とする燃料電池用電極。好ましくは、触媒金属の平均粒子径が1.5nm以下であり、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接触面に担持された触媒金属量が全触媒金属量の80重量%以上である燃料電池用電極。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体高分子電解質—触媒複合電極であって、その触媒金属が非晶質状態であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】 陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体高分子電解質—触媒複合電極であって、触媒金属の平均粒子径が 1.5 nm 以下であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 3】 触媒金属の平均粒子径が 1.5 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用電極。

【請求項 4】 陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面に担持された触媒金属量が全触媒金属担持量の 80 wt % を越えることを特徴とする請求項 1～3 記載の燃料電池用電極。

【請求項 5】 触媒金属が白金族金属元素を含むことを特徴とする請求項 1～4 記載の燃料電池用電極。

【請求項 6】 触媒金属が白金元素とルテニウム元素とを含むことを特徴とする請求項 1～5 記載の燃料電池用電極。

【請求項 7】 触媒金属がマグネシウム、アルミニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、銀およびタングステンとからなる群より選ばれた少なくとも一つの元素を含むことを特徴とする請求項 1～6 記載の燃料電池用電極。

【請求項 8】 電極に含まれる触媒金属の量が電極の単位面積当たり 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 以下であることを特徴とする請求項 1～7 記載の燃料電池用電極。

【請求項 9】 電極に含まれる白金族金属元素の量が電極の単位面積当たり 0.05 mg/cm<sup>2</sup> 以下であることを特徴とする請求項 1～8 記載の燃料電池用電極。

【請求項 10】 陽イオン交換樹脂とカーボン粒子とを含む混合体の陽イオン交換樹脂に、金属元素を含む陽イオンをイオン交換反応により吸着させる第 1 の工程と、第 1 の工程で得られた混合体中の金属元素を含む陽イオンを化学的に還元する第 2 の工程とを経る燃料電池用電極の製造方法であって、第 2 の工程が、前記混合体を、水素ガスを含むガス雰囲気下で 10 時間以上保持する工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 11】 第 2 の工程が 200℃ 以下の温度で行われることを特徴とする請求項 10 記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 12】 陽イオン交換樹脂とカーボン粒子とを含む混合体に、金属元素を含む陽イオンをイオン交換反応により陽イオン交換樹脂に吸着させる第 1 の工程と、第 1 の工程で得られた混合体中の金属元素を含む陽イオンを化学的に還元する第 2 の工程とを経る燃料電池用電極の製造方法であって、第 1 の工程と第 2 の工程とを 1 回以上行った後に、不活性ガスを主成分とするガスの雰

囲気下で、あるいは酸性またはアルカリ性の溶液中で混合体をエージングする第 3 の工程を含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 13】 第 2 の工程および第 3 の工程の少なくとも一方が 200℃ 以下の温度で行われることを特徴とする請求項 12 記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 14】 第 3 の工程が 10 時間以上かけて行われることを特徴とする請求項 12 または 13 記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 15】 陽イオン交換樹脂のイオン交換容量が 2.5 meq/g 以下であることを特徴とする請求項 10～14 記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 16】 第 2 の工程の後に、陽イオンを無機酸により溶出する工程を含むことを特徴とする請求項 10～15 記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 17】 第 2 の工程において、混合体が 2 種以上の金属元素を含むことを特徴とする請求項 10～16 記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 18】 請求項 10～17 記載の燃料電池用電極の製造方法により製造されることを特徴とする請求項 1～9 記載の燃料電池用電極。

【請求項 19】 請求項 1～9 記載の燃料電池用電極または請求項 10～18 記載の製造方法により製造された燃料電池用電極をアノードまたはカソードの少なくとも一方に用いたことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池用電極およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、パーフルオロカーボンスルホン酸膜等の固体高分子電解質である陽イオン交換膜を電解質として備えており、この固体電解質膜の両面にアノードとカソードとを接合することによって構成され、水素と酸素をそれぞれアノードとカソードに供給して電気化学的に反応させることにより発電する装置である。発電の際に各電極で生じる電気化学反応を下記に示す。

アノード： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

カソード： $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

全反応： $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

この反応式から明らかなように、各電極の反応は、活物質であるガス（水素または酸素）、プロトン ( $H^+$ ) および電子 ( $e^-$ ) の授受を同時に行うことができる三相界面でのみ進行する。

【0003】 このような機能を有する燃料電池用電極としては、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体高分子電解質—触媒複合電極がある。陽イオン交換樹脂と、カーボン粒子と、酸素の還元反応および水素の酸化反応に対して高い触媒活性を示す触媒金属と

を含む陽イオン交換樹脂-触媒複合電極の構造の例を図9に示す。図9において、101は触媒金属が担持されたカーボン粒子、102は陽イオン交換樹脂、103はイオン交換膜、104は細孔である。

【0004】図9に示した電極は、触媒金属が担持されたカーボン粒子101とイオン交換樹脂102とが混じり合って三次元に分布するとともに、その内部に複数の細孔104が形成された多孔性の電極であって、触媒金属の担体であるカーボンが電子伝導チャンネルを形成し、陽イオン交換樹脂がプロトン伝導チャンネルを形成し、細孔が酸素または水素および反応生成物である水の供給排出チャンネルを形成している。そして、電極内には、これら3つのチャンネルが三次元的に広がり、ガス、プロトン ( $H^+$ ) および電子 ( $e^-$ ) の授受を同時に行うことのできる三相界面が無数に形成されて、電極反応の場が提供されている。

【0005】従来、このような構造を有する電極は、カーボン粒子担体に白金などの触媒金属粒子を高分散に担持させた触媒担持カーボン粒子とPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粒子分散溶液とからなるペーストを高分子フィルムや導電性多孔質体のカーボン電極基材上に製膜（一般に膜厚3～30 $\mu m$ ）して加熱乾燥した後、陽イオン交換樹脂溶液をこの上から塗布、含浸後、乾燥させる方法、または上記触媒担持カーボン粒子と陽イオン交換樹脂溶液、そして必要に応じてPTFE粒子とからなるペーストを高分子フィルムや導電性多孔質体のカーボン電極基材上に製膜（一般に膜厚3～30 $\mu m$ ）した後、乾燥する方法等により作製されていた。

【0006】なお、陽イオン交換樹脂溶液としては、先に述べたイオン交換膜と同じ組成からなるものをアルコールで溶解し、液状にしたものが用いられ、PTFE粒子分散溶液としては、粒子径約0.23 $\mu m$ のPTFE粒子の分散溶液が用いられている。

【0007】しかし、上記に説明したような製造方法により作製された電極では、カーボンに担持された触媒金属の利用率が低く、例えばわずかに10%程度であることが報告されている（Edson A. Ticianelli, J. Electroanal. Chem., 251, 275 (1988) 参照）。このことが、電極全体の電極反応に対する活性をさらに低下させる原因となっている。

【0008】これは、これまでの製造方法が、あらかじめカーボン粒子に白金等の触媒金属粒子を担持させた後、そのカーボン粒子と陽イオン交換樹脂とを混合する方法を用いていることに起因するものである。

【0009】すなわち、H. L. Yeager等の報告（J. Electrochem. Soc., 128, 1880, (1981)）および、小久見等の報告（J. Electrochem. Soc., 132, 2601 (1985)）にも記載されているように、陽イオン交

換樹脂の構造をミクロ的に捉えたと、プロトンはもちろん、反応活物質であるガス（水素または酸素）およびカソードでの反応生成物である水は、陽イオン交換樹脂の親水性の交換基とその対イオンとが水とともに集合したクラスターと呼ばれるプロトン伝導経路を移動し、パーフルオロアルキル基などからなる骨格部である疎水性の部分は移動経路となり得ない。このため、燃料電池電極としての反応の進行する三相界面は、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面のみに存在する。

【0010】しかし、従来の電極の製造方法には、先に説明したように、あらかじめカーボン粒子に白金等の触媒金属粒子を担持させた後、そのカーボン粒子と陽イオン交換樹脂とを混合する方法が用いられており、あらかじめカーボンに担持した白金等の触媒金属粒子が偶然に陽イオン交換樹脂内のプロトン伝導経路に接することを期待しているために、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子表面との接面に担持された白金はもちろん、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子表面との接面に担持されていても、その接面がパーフルオロアルキル基などからなる骨格部である疎水性の部分である場合には、その白金は電極反応に有効に働かない。これを、図10を用いて説明する。

【0011】図10は、従来の電極における、陽イオン交換樹脂と接触したカーボン粒子の表層の状態を示す概念図である。図10において111はカーボン粒子、112は陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路、113は陽イオン交換樹脂の骨格部、114および115は触媒金属粒子である。

【0012】従来の電極では、例えばこの図10に示すように、カーボン粒子111の表層をプロトン伝導経路112と骨格部113よりなる陽イオン交換樹脂が被覆されており、カーボン粒子111表面に触媒金属粒子114、115が担持されている。そして、触媒金属粒子115は、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路112に位置しているために触媒として有効に作用するが、触媒金属粒子114は、陽イオン交換樹脂の骨格部113に位置しているために触媒として有効に作用しないと考えられている。

【0013】また、図中のZの領域は、三相界面が形成されている領域ではあるが、触媒金属粒子が存在しない領域であって、触媒金属粒子が担持されていないために反応に関与しない領域となっていると考えられる。すなわち、このような電極においては、触媒金属粒子114の存在は触媒金属の利用率の低下を、三相界面Zの存在は電極の活性の低下を招いているのである。

【0014】固体高分子形燃料電池（PEFC）はコストが高く、そのことが実用化の大きな障壁となっている。特に、触媒金属として用いられる白金族金属のコストが高く、PEFCのコストを引き上げる主要因とな

っているために、電極に担持される白金族金属の量をいかに減らすかが技術開発の焦点となっていた。

【0015】そこで、本発明者は、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体高分子電解質-触媒複合電極であって、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面に触媒金属を主に担持することを特徴とする燃料電池用電極を製作し、触媒金属の利用効率を飛躍的に向上させることに成功した。その電極の構造について、図11を参照しながら以下に説明する。

【0016】図11は、その電極の陽イオン交換樹脂と接触したカーボン粒子の表層の状態を示す概念図である。図11において、121はカーボン粒子、122は陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路、123は陽イオン交換樹脂のパールオロアルキル基などからなる骨格部、125は触媒金属粒子である。

【0017】この電極は、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む多孔性の電極であり、カーボン粒子により形成された電子伝導チャンネル、陽イオン交換樹脂により形成されたプロトン伝導チャンネル、多数の細孔により形成された活物質および生成物の供給、排出チャンネルを有するものである。例えば、図11に示すように、この電極は、カーボン粒子121の表層をプロトン伝導経路122と骨格部123よりなる陽イオン交換樹脂が被覆し、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路122とカーボン粒子121の表面との接面に触媒金属粒子125が担持された構造を有するものである。このため、カーボン粒子表層に形成された三相界面に多くの触媒が担持されていることとなり、触媒金属の利用効率が向上する。

【0018】この電極は、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子とを含む混合体の陽イオン交換樹脂に、その陽イオン交換樹脂の対イオンと触媒金属元素を含む陽イオンとのイオン交換反応により、触媒金属元素を含む陽イオンを吸着させる第1の工程と、第1の工程で得られた混合体中の触媒金属元素を含む陽イオンを、例えば180℃の水素ガスで4時間還元する第2の工程とを経ることにより製造することができる。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】現在、固体高分子形燃料電池の実用化に際して、燃料に水素を用いることができるのであるが、水素ガスはその体積当たりのエネルギー密度が著しく小さいため、燃料としては不向きである。そのため、燃料として炭化水素系の燃料、例えばメタノールを改質して得られる水素ガスと炭酸ガスとを含む改質ガスを用いることが検討されている。

【0020】しかし、この改質ガスに微量ながら含まれるCOが白金を被毒することによって、PEFCの出力を大きく低下させ、電極の寿命を著しく低下させることになる。これを解決するには、白金とルテニウムとの合

金を触媒金属として用いることが提案されている。

【0021】そのような電極を得るためには、白金塩とルテニウム塩とをカーボン粒子に吸着させた後、400℃の水素ガスで還元して、白金粒子とルテニウム粒子とをカーボン粒子に担持させた後、800～900℃の不活性雰囲気中でエージングすることによって、白金元素とルテニウム元素とが相互に拡散し、カーボン粒子に白金とルテニウムとの合金を担持させることができるとされている。

【0022】しかし、先に述べた本発明者が考案した、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体高分子電解質-触媒複合電極であって、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面に触媒金属を主に担持させたことを特徴とする燃料電池用電極は、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子とを含む混合体の陽イオン交換樹脂に吸着した触媒金属元素を含む陽イオンを水素ガスを用いて還元するために、その還元温度は陽イオン交換樹脂の分解温度である240～280℃以下でなくてはならず、これより高い還元温度を必要とする合金を担持するのは困難であった。したがって、このような本発明者が考案した電極は、改質ガスを用いるPEFCには使えないという課題があった。

【0023】固体高分子形燃料電池の実用化のためには、まず何よりも製造コストの低い固体高分子電解質-触媒複合電極の開発が不可欠であり、そのためには、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面に触媒金属を主に担持させることにより触媒金属の利用効率を向上させることが重要である。さらに、この固体高分子電解質-触媒複合電極の出力密度と寿命を向上させるためには、触媒金属元素を含む陽イオンを、陽イオン交換樹脂の分解温度以下の比較的低い温度で還元しても、高い触媒活性と良好な耐CO被毒性を備えた触媒金属とする必要がある。

【0024】改質ガスによるCO被毒を避けるには、触媒金属に耐CO被毒性の良い白金にルテニウム等を含んだものを用いることが考えられるが、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子の混合体に吸着させたこれらの合金成分を、陽イオン交換樹脂の分解温度以下で還元し、少なくとも触媒金属表面層の合金化を図るような手段が開発されなくては、この触媒金属に十分な触媒活性と耐CO被毒性を付与させることができない。

【0025】以上のような状況に鑑み、本発明は、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体高分子電解質-触媒複合電極であって、高い触媒活性を有する触媒金属を効率良くカーボン粒子表面のプロトン伝導経路接面に担持させ、出力電流密度が大きく、かつCO被毒が少なく寿命が長く、しかも製造コストが低い燃料電池用電極を得ることを目的としている。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明の燃料電池用電極

は、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体電解質-触媒複合電極であって、その触媒金属が非晶質状態の場合に酸素の電気化学的還元に対して非常に高い触媒活性を示すとともに、高い耐CO被毒性を示すことと、その触媒金属の粒子径が1.5 nm以下の場合に非常に高い触媒活性を示すことを見出し、これらのことに着目してなされたものである。すなわち、このような高い触媒活性を有する触媒金属をカーボン粒子表面とプロトン伝導経路との接面に主に担持させることにより、触媒金属の量が極めて少ない場合であっても、優れた性能を有する燃料電池用電極が得られることを見出したものである。

【0027】本願第1の発明は、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体高分子電解質-触媒複合電極であって、その触媒金属が非晶質状態であることを特徴とするものである。

【0028】本願第1の発明によれば、固体高分子電解質-触媒複合電極に高い触媒活性と良好な耐CO被毒性を保持させることができる。これは、触媒金属を非晶質状態とすることによって、その触媒金属の有している酸素の電気化学的還元に対する触媒活性と耐CO被毒性とを向上させることができるためである。

【0029】また、本願第2の発明は、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体高分子電解質-触媒複合電極であって、その触媒金属の平均粒子径が1.5 nm以下であることを特徴としている。

【0030】従来の燃料電池用電極では、カーボンに担持された白金族金属が触媒金属として用いられているが、電極の活性は白金族金属の表面積に強く依存する。そこで、白金族金属の粒子径を小さくして単位重量あたりの表面積を大きくして、触媒活性を高くすればよいのであるが、その粒子径が2.5~3.5 nmよりも小さくなると粒子サイズ効果により、かえって単位重量あたりの触媒活性が低下することが報告されている(K. Kinoshita, J. Electrochem. Soc., 137, 845 (1990) 参照)。

【0031】本願第2の発明によれば、高い触媒活性を得るためには、触媒金属の平均粒子径が1.5 nm以下であることが好ましく、さらには0.5 nm以上1.5 nm以下であることが好ましい。この理由は明確でないが、本発明の燃料電池用電極では粒子サイズ効果が現れず、高い触媒活性を示す。

【0032】本願第3の発明は、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体高分子電解質-触媒複合電極であって、その触媒金属が非晶質状態であり、その触媒金属の平均粒子径が1.5 nm以下であることを特徴とする。

【0033】本願第3の発明によれば、触媒金属が非晶質状態であることによって得られる触媒活性と耐CO被毒性との向上の効果と、平均粒子径を小さくすることに

よって得られる高活性化の効果との相乗作用によって、非常に高い性能を有する燃料電池用電極とすることができ。

【0034】さらに、本願第4の発明は、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に担持された触媒金属量が全触媒金属担持量の80 wt %を超えることを特徴としている。

【0035】本願第4の発明によれば、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路と接するカーボン粒子表面との接面に担持された触媒金属量が多く、それだけ多くの触媒金属が触媒反応に寄与することになり、したがって、出力の高い燃料電池用電極を得ることが可能となる。特に高い性能の電極を得るためには、この陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路と接するカーボン粒子表面との接面に担持された触媒金属量が全触媒金属担持量に対して80 wt %を超えることが好ましく、さらに90 wt %を超えていることが好ましい。

【0036】次に、本願第5の発明は、触媒金属が白金族金属元素を含むことを特徴としており、本願第6の発明は、触媒金属が白金元素とルテニウム元素とを含むことを特徴としている。そして、本願第7の発明は、触媒金属がマグネシウム、アルミニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、銀およびタングステンとからなる群より選ばれた少なくとも一つの元素を含むことを特徴としている。

【0037】本願第5の発明によれば、本発明の電極に使用する触媒金属としては、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、オスニウムなどの白金族金属を含むものが、電気化学的な酸素の還元反応や水素酸化反応に対する触媒活性が高いことから好ましい。本願第6の発明によれば、微量のCOを含む改質ガスを用いる燃料電池において、そのCOによる被毒の影響が極めて少なくなることから、触媒金属として白金とルテニウムとを含むことが好ましい。

【0038】さらに、本願第7の発明によれば、触媒金属が、白金族金属以外にマグネシウム、アルミニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、銀またはタングステンとからなる群より選ばれた少なくとも一つの元素を含むことによって、白金族金属の使用量を低減して、耐CO被毒性や酸素の還元反応に対して高い活性が得られることから好ましい。

【0039】本願第7の発明は、電極に含まれる触媒金属が電極の単位面積当たり0.1 mg/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とし、さらに、本願第8の発明は、電極に含まれる白金族金属元素が電極の単位面積当たり0.05 mg/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とするものである。

【0040】従来の燃料電池用の電極では、2.5~4 nm程度の平均粒子径を持つ白金族金属をカーボンに高分散担持して触媒金属として用いているために、実用に

際して十分な特性を得るため、カソードには $0.4 \text{ mg/cm}^2$ 以上もの白金族金属を、アノードには $0.1 \text{ mg/cm}^2$ 以上もの白金族金属を担持することが必要であった。

【0041】本願発明は、上にも述べたように、触媒金属が陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路と接するカーボン粒子表面との接面に多く担持され、さらに、触媒金属の平均粒子径が $1.5 \text{ nm}$ 以下であって、単位重量当たりの表面積が大きく、高い触媒活性を示すことから、少量の触媒担持量でも十分な触媒活性と良好な耐CO被毒性をもつ燃料電池用の電極を得ることができる。このようなことから、本発明の燃料電池用電極にあつては、電極に含まれる触媒金属量が電極の単位面積当たり $0.1 \text{ mg/cm}^2$ 以下、さらには、白金族金属元素量が電極の単位面積当たり $0.05 \text{ mg/cm}^2$ 以下であることが好ましい。触媒金属の担持量が $0.1 \text{ mg/cm}^2$ を越えても、あるいは白金族金属元素量が $0.05 \text{ mg/cm}^2$ を越えても、その過剰な触媒金属はあまり有効に作用せず、コストの上昇をもたらすだけである。

【0042】以上に述べたような特徴を有する燃料電池用電極の製造方法として、本願第10の発明は、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子とを含む混合体の陽イオン交換樹脂に、金属元素を含む陽イオンをイオン交換反応により吸着させる第1の工程と、第1の工程で得られた混合体中の金属元素を含む陽イオンを化学的に還元する第2の工程とを経る燃料電池用電極の製造方法であつて、第2の工程が、その混合体を、水素ガスを含むガス雰囲気下で10時間以上保持する工程を含むことを特徴とするものである。

【0043】この本願第10の発明において、第1の工程では、陽イオン交換樹脂の対イオンと金属元素を含む陽イオンとのイオン交換反応により、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子とを含む混合体の陽イオン交換樹脂に、金属元素を含む陽イオンを吸着させる。本願第10の発明の第1の工程によって、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に優先的に金属元素を含む陽イオンを吸着させることができる。

【0044】そして、第2の工程は、第1の工程で得られた混合体中の金属元素を含む陽イオンを化学的に還元するものであり、金属元素を含む混合体を、水素ガスを含むガス雰囲気下で10時間以上保持する工程を含んでなる。本願第10の発明の第2の工程によって、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に優先的に吸着された金属元素を含む陽イオンを還元して触媒金属を生成することができる。

【0045】このように、本願第10の発明によれば、第1の工程を経た混合体を、水素ガスを含むガス雰囲気下で10時間以上保持することにより、非晶質状態の金属、また平均粒子径 $1.5 \text{ nm}$ 以下の金属、または非晶質状態で平均粒子径 $1.5 \text{ nm}$ 以下の金属を形成するこ

とができる。

【0046】本願第11の発明は、前記本願第10の発明の燃料電池用電極の製造方法において、第2の還元工程が $200^\circ\text{C}$ 以下で行われることを特徴とするものであり、このことにより、陽イオン交換樹脂の分解を招くことなく、触媒金属が非晶質状態を保ち、あるいは粒子成長を引き起こすことなく、高い触媒活性と良好な耐CO被毒性とを兼ね備えたものとすることができる。

【0047】本願第12の発明は、燃料電池用電極の製造方法として、前記本願第10の発明の製造方法に加えて、第1の工程と第2の工程とを1回以上行うことによって混合体に金属元素を担持させた後に、不活性ガスを主成分とするガスの雰囲気下で、あるいは酸性またはアルカリ性の溶液中で混合体をエージングする第3の工程を含むことを特徴としている。

【0048】本願第12の発明によれば、不活性ガスを主成分とするガスの雰囲気下で、あるいは酸性またはアルカリ性の溶液中で混合体をエージングすることにより、本願第10の発明の場合と同様に、非晶質状態の金属、また平均粒子径 $1.5 \text{ nm}$ 以下の金属、または非晶質状態で平均粒子径 $1.5 \text{ nm}$ 以下の金属を形成することができる。

【0049】本願第13の発明は、前記本願第12の発明の燃料電池用電極の製造方法において、第2の還元工程と第3のエージング工程の少なくとも一方が $200^\circ\text{C}$ 以下で行われることを特徴とするものであり、このことにより、陽イオン交換樹脂の分解を招くことなく、触媒金属が非晶質状態を保ち、あるいは粒子成長を引き起こすことなく、高い触媒活性と良好な耐CO被毒性とを兼ね備えたものとすることができる。

【0050】本願第14の発明は、このエージング工程を10時間以上かけて行うことを特徴とするものである。

【0051】本願第14の発明によれば、本願第11および13の発明の場合と同様、陽イオン交換樹脂の分解を招くことなく、触媒金属が非晶質状態を保ち、あるいは粒子成長を引き起こすことなく、高い触媒活性と良好な耐CO被毒性とを兼ね備えたものとするができる。

【0052】本願第15の発明は、上記の燃料電池用電極の製造方法において、陽イオン交換樹脂のイオン交換容量が $2.5 \text{ meq/g}$ 以下であることを特徴としている。

【0053】陽イオン交換樹脂としては、パーフルオロカーボンスルホン酸型またはスチレンージビニルベンゼン系のスルホン酸型陽イオン交換樹脂が好ましい。なかでも、電極に含まれる陽イオン交換樹脂によるイオン交換容量は、どのようなものでも本発明の効果があるが、本願第15の発明によれば、活性の高い触媒金属が得られることから、 $2.5 \text{ meq/g}$ 以下であることが

好ましく、また、 $1.0 \text{ meq/g}$  以下であることがさらに好ましい。

【0054】本願第16の発明は、上記の本願第10～15の発明による製造方法において、第2の還元工程の後に、陽イオンを無機酸により溶出する工程を含むことを特徴とするものである。

【0055】本願第16の発明によれば、還元工程で還元されずに残った混合物中の陽イオンを溶出して、回収することができ、このことにより、燃料電池用電極の製造コストを下げることができる。

【0056】本願第17の発明は、第2の工程において、混合体が2種以上の金属元素を含むことを特徴とするものである。たとえば、第1の工程で1種の金属元素のみを含む陽イオンを吸着させた場合には、第2の工程で化学的に還元した後、さらに、別種の金属元素を含む陽イオンを吸着させる第1の工程を繰返しおこなうことによって、混合体に2種以上の金属元素を含ませることができる。この混合体を、水素ガスを含むガス雰囲気下で還元する工程を経ることにより、2種以上の金属元素を混合体に担持させることができる。

【0057】本願第18の発明は、上記の本願第10～16の発明による方法によって製造されることを特徴とする燃料電池用電極である。

【0058】本願第19の発明は、上記の本願第1～9の発明による燃料電池用電極、または本願第10～18の発明による製造方法によって製造された燃料電池用電極をアノードまたはカソードの少なくとも一方に用いたことを特徴とする固体高分子形燃料電池である。

【0059】

【発明の実施の形態】本発明の燃料電池用電極においては、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路と接するカーボン粒子表面との接面に担持された触媒金属量の全触媒金属担持量に対する割合は $80 \text{ wt\%}$ 以上であることが好ましいが、この値は $80 \text{ wt\%}$ 以上であれば高いほど好ましく、とくに $90 \text{ wt\%}$ を超えていることが好ましい。

【0060】なお、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面に担持された触媒金属量は、次のように計算することができる。以下の計算では、電気化学的に活性な触媒粒子のみがプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面に担持されていると考えて計算するものとする。

【0061】まず、例えば、サイクリックボルタンメトリ法によって測定した水素の吸脱着の電荷量から電気化学的に活性な触媒金属の表面積を得る。別に触媒金属の粒子径を電子顕微鏡による観察により得る。そして、この粒子径から1粒子当たりの表面積を計算する。また、触媒金属に使用する金属の比重は予め決まっているから、触媒金属1粒子当たりの重量を求めることができる。

【0062】そして、前述の電気化学的に活性な表面積を1粒子当たりの表面積で割ることにより、電気化学的に活性な粒子数を求めることができる。この粒子数に触媒金属1粒子当たりの重量をかければ、電気化学的に活性な触媒金属量を求めることができる。この触媒金属量がプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面に担持されている触媒金属量である。そして、この触媒金属量を、電極に担持されている全触媒金属量で割ることにより、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面に担持された触媒金属量の全触媒金属担持量に対する割合を求めることができる。なお、触媒金属の粒子径は、平均粒子径の値を用いることが計算上好ましい。

【0063】本発明の製造方法は、まず、陽イオン交換樹脂の対イオンと金属元素を含む陽イオンとのイオン交換反応により、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に優先的に金属元素を含む陽イオンを吸着させることが可能であること、その吸着した金属元素を含む陽イオンを還元して触媒金属を生成することが可能であること、および、カーボン粒子が上記金属元素を含む陽イオンの還元反応に触媒活性を示すことに着目し、つぎに、金属元素を含む陽イオンを陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面で水素ガスを含むガスの雰囲気下で10時間以上還元することによって、あるいは、還元した後に、不活性ガスを主成分とするガスの雰囲気下、あるいは酸性の溶液中、あるいは、アルカリ性の溶液中に10時間以上エージングすることによって、非晶質状態の金属となること、また $1.5 \text{ nm}$ 以下の平均粒子径の金属となることに着目することによってなされたものであり、上記の本発明の電極に限らず他の構造の燃料電池用電極の製造方法としても用いることのできるものである。

【0064】まず、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子とを含む混合体に、その陽イオン交換樹脂の交換基の対イオンと金属元素を含む陽イオンとのイオン交換反応により、金属元素を含む陽イオンを陽イオン交換樹脂に吸着させる第1の工程は、たとえば、水溶液中またはアルコールを含む溶液中で金属元素を含む陽イオンを生成する化合物を水またはアルコールを含む溶液などに溶解し、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子とを含む混合体をその水またはアルコールを含む溶液に浸漬することによってなされる。含まれる金属元素の異なる2種類以上の陽イオンを混合体に吸着させるためには、混合体を、含まれる金属元素の異なる2種類以上の陽イオンを含む溶液に浸漬してもよいし、金属元素を含む陽イオンを含む溶液に浸漬した後にさらにそれとは異なる金属元素を含む陽イオンを含む溶液に浸漬してもよい。

【0065】つぎに、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子とを含む混合体に、その陽イオン交換樹脂の対イオンと金属元素を含む陽イオンとのイオン交換反応により、金

10

20

30

40

50

属元素を含む陽イオンを陽イオン交換樹脂に吸着させた後、その混合体中の金属元素を含む陽イオンを化学的に還元する第2の工程では、量産に適した還元剤を用いる化学的な還元方法を用いることが好ましく、とくに、水素ガスまたは水素を含むガスによって気相還元する方法またはヒドラジンを含む不活性ガスによって気相還元する方法が好ましい。ここで、水素ガスを含むガスとは、水素ガスと窒素やヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガスであることが好ましく、水素ガスを10vol%以上含むことが好ましい。

【0066】ここで、第1の工程と第2の工程とを行った後、さらに第1の工程と第2の工程とを1回以上繰り返すことで、金属の担持量を増加させることができる。また、繰り返すことによって、先に担持された触媒金属を核としてさらに触媒金属を成長させることが可能であり、任意の大きさの触媒金属を担持させることができる。

【0067】さらに、第1の工程と第2の工程とを1回以上行うことによって混合体に2つ以上の金属元素を担持するためには、含まれる金属元素の異なる2種類以上の陽イオンを混合体に吸着させる第1の工程を少なくとも1回経ればよく、また、少なくとも1回の第1の工程と第2の工程とを行うことによって混合体に金属元素を担持した後にさらに別の金属元素を担持する第1の工程と第2の工程とを少なくとも1回行えばよい。

【0068】また、混合体中の金属元素を含む陽イオンを化学的に還元する第2の工程では、カーボン粒子が金属元素を含む陽イオンの還元反応に対して触媒活性を示すために、陽イオン交換樹脂単体に含まれる金属元素を含む陽イオンが還元される温度よりも低い温度で還元することによって、カーボン粒子表面近傍の金属元素を含む陽イオンが陽イオン交換樹脂中の金属元素を含む陽イオンに比べて優先的に還元される。

【0069】そこで、第2の工程では、還元剤の種類、還元圧力、還元剤濃度、還元時間、還元温度を適時調整し、カーボン粒子表面の金属元素を含む陽イオンが陽イオン交換樹脂中の金属元素を含む陽イオンに比べてより優先的に還元されるようにする。具体的には、陽イオン交換樹脂単体に含まれる金属元素を含む陽イオンが還元される温度よりも低い温度で還元して、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に担持された触媒金属量が全触媒金属担持量の80wt%を越えるようにするのが良い。

【0070】また、さらに、還元剤の種類、還元圧力、還元剤濃度、還元時間、還元温度を調整し、触媒金属を非晶質状態にすることが好ましい。この第2の工程で担持される触媒金属は、イオン交換樹脂の骨格部によって隔離されていることから、担持された触媒金属は、隣接の触媒金属との相互作用が著しく少ないという極めて特殊な状態にある。そのため、この工程では、触媒金属が

結晶構造を構成するよりも低い温度、高い圧力で還元することによって、触媒金属を非晶質状態とするのがよい。

【0071】例えば、還元剤として水素を用い、その還元温度を調整することでカーボン粒子表面の触媒金属元素を含む陽イオンが陽イオン交換樹脂中の触媒金属元素を含む陽イオンに比べて優先的に還元されるようにし、主としてカーボン粒子と固体高分子電解質との接触面に触媒金属が還元生成されるようにすることができる。

【0072】ここで、パーフルオロカーボンスルホン酸型陽イオン交換樹脂膜中に吸着した白金アンミン錯イオン  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  の水素による還元温度は約300℃である(境 哲男, 大阪工業技術試験所季報、36, 10(1985))が、交換基を修飾したカーボン粒子(Denka Black, Denka Black, Vulcan XC-72, Black Pearl 2000等)の表面に吸着した  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  のそれは180℃であることが報告されている(K. Amine, M. Mizuhata, K. Oguro, H. Takenaka, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91, 4451(1995))。

【0073】つまり、カーボン粒子として例えばVulcan XC-72を用い、触媒原料化合物として  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  を用い、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子とを含む混合体をその  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  の水溶液に浸漬させて、陽イオン交換樹脂の対イオン ( $H^+$ ) とのイオン交換反応により、  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  を陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に吸着させた後、水素ガスによりその混合体を180℃で還元することによって、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体高分子電解質-触媒複合電極であって、触媒金属(白金)が陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子の表面に担持された触媒金属量が全触媒金属担持量の80wt%を越えることを特徴とする燃料電池用電極の製造が可能となる。

【0074】このように、適当な金属元素を含む陽イオンとカーボン粒子との組み合わせを選択して、例えば水素ガスによる還元温度を制御することで、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と触媒金属とを含む固体高分子電解質-触媒複合電極であって、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に担持された触媒金属量が全触媒金属担持量の80wt%を越えることを特徴とする燃料電池用電極の製造が可能となる。また、還元されずに電極内に残った金属元素を含む陽イオン ( $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ) は、還元工程後に電極を酸性水溶液に浸漬することにより電極内より溶出し、回収することができる。

【0075】水素ガスを含むガスによる還元の工程の温度は、陽イオン交換樹脂を劣化させないために、その分



解温度より低いことが好ましく、さらに、そのガラス転移温度より低いことが望ましい。よって、カーボン粒子と触媒原料との選択は、水素ガスによる触媒原料の還元温度が固体高分子電解質の分解温度またはガラス転移温度より低くなるように組み合わせることが好ましい。

【0076】燃料電池用電極で一般に用いられている固体高分子電解質はパーフルオロカーボンスルホン酸型であり、その分解温度は280℃であることから、それより低い温度で還元することによって電極内の固体高分子電解質の劣化を押さえることができる。十分に還元反応が進行することから200℃以下であることが好ましく、特に100℃以上、200℃以下であることが好ましい。このように、本発明の製造方法によれば、還元温度が200℃以下の低温であるために、還元中に粒子成長が生じず、結晶成長が起らない。また、触媒金属を二種類以上の金属からなる合金とした場合、このような低温で合金化が進行するのは、カーボン粒子の触媒作用によるところが大きいと推測される。

【0077】水素ガスを含むガスによる還元時間は、第1の工程で吸着させられた金属元素を含む陽イオンが十分に還元されるとともにその還元によって得られる金属の触媒活性が著しく向上することから、10時間以上であることが好ましく、さらに200時間以上であることが好ましい。

【0078】さらに、第1の工程と第2の工程とを1回以上行うことによって混合体に2種以上の金属元素を担持した後に、混合体を不活性ガスを主成分とするガスの雰囲気下で、あるいは酸性またはアルカリ性の溶液中でエージングする場合、そのエージングする工程は、混合体が二種以上の金属元素を含んだ状態であればどの工程の後に行ってもよいが、第2の工程の後に行うことが好ましい。さらに、そのエージングする工程を最後に行う第2の工程の後に行うことが、より高活性な触媒が得られることから特に好ましい。

【0079】また、そのエージングする時間が10時間以上であれば、本発明の効果が高いことから好ましく、200時間以上では本発明の効果がより高くなることから特に好ましい。

【0080】また、それぞれの製造方法において、エージングする際の温度はどのようなものでも本発明の効果が、200℃以下であることが好ましく、特に10℃以上、200℃以下であることが好ましい。また、エージングする際の圧力は、どのような値で行われても本発明の効果が、例えば1気圧以下、さらには0.1気圧以下の減圧下でも行うことができるが、1気圧以下であることが好ましい。

【0081】本発明の製造方法において用いられる金属元素を含む陽イオンは、その陽イオンが還元されることで触媒金属となることが可能な陽イオンであって、その触媒金属は触媒として機能すればその形状等はとくに問

わない。金属元素を含む陽イオンは、例えば還元により電気化学的な酸素の還元反応、水素酸化反応に対する触媒活性が高い、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、オスmiumなどの白金族金属粒子を形成するものが好ましい。そのために白金族金属を含む陽イオンを吸着させる第1の工程を含むことが好ましい。

【0082】また、金属元素を含む陽イオンの形態はその吸着特性に大きくかわり、本発明に用いる金属元素を含む陽イオンは、陽イオン交換樹脂が被覆されずに露出しているカーボン表面には吸着し難く、陽イオン交換樹脂の対イオンとのイオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に優先的に吸着することが好ましい。そのような吸着特性を持つ白金族金属を含む陽イオンとして、白金族金属の錯イオン、とくに  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  や  $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$  などと表すことができる白金のアンミン錯イオン、または  $[Ru(NH_3)_4]^{2+}$  や  $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$  が好ましい。

【0083】さらに、マグネシウム、アルミニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、銀またはタングステンとからなる群より選ばれた少なくとも一つの元素と白金族金属とを含む合金は、白金族金属使用量を低減できることと、耐CO被毒性や酸素の還元反応に対して高い活性が得られることが期待できることから触媒金属として好ましい。

【0084】このことから、本発明の燃料電池用電極の製造方法では、マグネシウム、アルミニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、銀またはタングステンとからなる群より選ばれた少なくとも一つの元素を含む陽イオンと白金族金属を含む陽イオンとを同時に吸着させる第1の工程を含むことが好ましく、または、マグネシウム、アルミニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、銀またはタングステンとからなる群より選ばれた少なくとも一つの元素を含む陽イオンを吸着させると第1の工程と白金族金属を含む陽イオンを吸着させる第1の工程とを含むことが好ましい。

【0085】カーボン粒子としては、金属元素を含む陽イオンの還元反応に対して高い活性を示すカーボンブラックが好ましく、例えば、Denka Black、Vulcan XC-72、Black Pearl 2000等のカーボンブラックが特に好ましい。

【0086】陽イオン交換樹脂とカーボン粒子との混合体は、固体状のもので、例えば、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子、必要に応じてPTFE粒子とが分散した多孔体として用意されることが好ましい。特に、混合体は、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子とが均一に分散した多孔性の膜状形状を有することが好ましく、その膜の厚さは3~30μm、さらに好ましくは3~20μmが好ましい。

【0087】陽イオン交換樹脂とカーボン粒子との混合体は、カーボン粒子、陽イオン交換樹脂溶液、さらに必要に応じてPTFE粒子分散溶液とよりなるペーストを高分子フィルム上に製膜（好ましくは膜厚3～30μm）して乾燥して、または、カーボン粒子とPTFE粒子分散溶液とよりなるペーストを高分子フィルム上に製膜（好ましくは膜厚3～30μm）して乾燥した後、陽イオン交換樹脂溶液を塗布、含浸後乾燥させて、または、カーボン粒子、陽イオン交換樹脂溶液、さらに必要に応じてPTFE粒子分散溶液とよりなるペーストを導電性多孔質体のカーボン電極基材上に塗布、乾燥して、または、カーボン粒子とPTFE粒子分散溶液とよりなるペーストを導電性多孔質体のカーボン電極基材上に塗布して、加熱乾燥した後、陽イオン交換樹脂溶液を塗布、含浸、乾燥させて作製されるのが好ましい。さらに、カーボン粒子と陽イオン交換樹脂溶液とよりなる混合体をイオン交換膜の両面、または片面に接合した形態としても良い。

【0088】ここで、不活性ガスとしては、たとえば一般的に用いられるヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、窒素ガスなどを用いることができる。また、陽イオン交換樹脂またはカーボン粒子または触媒金属の性質あるいは形状に大きな影響を及ぼさないガスであればよく、たとえば水素やヒドラジンなどを含んでもよい。

【0089】酸性溶液としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、過塩素酸の群より選ばれた少なくとも一つの化合物を含む溶液を用いることができ、それらの水溶液、アルコール溶液、および水とアルコールとの混合溶液などを用いることができる。

【0090】アルカリ性溶液としては、水酸基を有する塩を含む化合物の溶液を用いることができ、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの群より選ばれた少なくとも一つの化合物を含む溶液を用いることが好ましく、それらの水溶液、アルコール溶液、および水とアルコールとの混合溶液を用いることができる。

【0091】このように製造された燃料電池用電極を用いた固体高分子型燃料電池の構成の一例を次に説明する。本実施形態の燃料電池は、例えば、図1に示すような構造である。固体高分子電解質膜1の片面にカソード2a、他面にアノード2bが接合されており、このカソード2a、アノード2bの固体高分子電解質膜1に接合していない面には、それぞれ集電体3a、3bが当接されている。そして、周囲にパッキン4を配すると共に、集電体3a、3bにグラファイト正極板5aとグラファイト負極板5bを圧接してなるものである。

【0092】

【実施例】以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【実施例1】陽イオン交換樹脂（アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液）とカーボン粒子（Vulcan

XC-72）とを混練、加熱濃縮してペースト状にし、高分子（FEP）フィルム上に製膜（膜厚約13μm）した後、室温で乾燥した。

【0093】上記陽イオン交換樹脂とカーボン粒子の混合体を50mmol/lの[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>水溶液中に24時間浸漬し、イオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>を吸着（第1工程）させた後、精製水で充分洗浄・乾燥後1気圧、180℃の水素雰囲気中で7時間還元した（第2工程）。

【0094】引き続き、この陽イオン交換樹脂とカーボン粒子との混合物を50mmol/lの[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>水溶液中に24時間浸漬し、イオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>を吸着させ（第1工程）、精製水で充分洗浄・乾燥後、5気圧、200℃の水素雰囲気中で24時間還元して（第2工程）、白金とルテニウムとの合金を陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に優先的に担持させた。

【0095】さらに、0.5mol/lの硫酸に5時間浸漬して還元工程で還元されなかった混合物中の不要な[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>と[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>とを溶出して実施例の電極Aを得た。別途行った分析により電極Aに担持された白金およびルテニウム量はそれぞれ0.015mg/cm<sup>2</sup>、0.008mg/cm<sup>2</sup>であることが、さらにTEM観察により、この触媒金属粒子平均粒子径は1.0nmであることが確認されている。ここで、電極AのX-ray回折パターンを図2-aに示す。比較として、Pt-Ru担持カーボン（田中貴金属製、Vulcan XC-72に白金を18.6wt%、ルテニウムを14.4wt%担持）と陽イオン交換樹脂（アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液）とを白金およびルテニウムの担持量がそれぞれ0.015mg/cm<sup>2</sup>、0.008mg/cm<sup>2</sup>となるようにカーボンペーパー上に塗布したもののX-ray回折パターンを図2-bに示す。

【0096】図2-bより、Pt-Ru担持カーボンを使用して製作した電極では、2θの値が、35～50°の範囲、68°付近および83°付近にピークが見られた。これは、この電極では、Pt-Ru合金が結晶化していることを示している（S. C. Thomas, X. Ren, and S. Gottesfeld, Journal of The Electrochemical Society, 146, 4354 (1999)）。これに対して、本発明の電極Aでは、白金、ルテニウム、それらの合金の結晶を示すピークが認められなかった。このことから、本発明の電極に担持された金属が非晶質状態であることが判った。

【0097】【実施例2】陽イオン交換樹脂（アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液）とカーボン粒子

(Vulcan XC-72) とを混練、加熱濃縮してペースト状にし、高分子 (FEP) フィルム上に製膜 (膜厚約  $1.3 \mu\text{m}$ ) した後、室温で乾燥した。

【0098】そして、上記陽イオン交換樹脂とカーボン粒子の混合体を  $50 \text{ mmol/l}$  の  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  水溶液中に24時間浸漬し、イオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  を吸着 (第1工程) させた後、精製水で充分洗浄・乾燥後1気圧、 $180^\circ\text{C}$  の水素雰囲気中で7時間還元した (第2工程)。

【0099】引き続き、この陽イオン交換樹脂とカーボン粒子との混合物を  $50 \text{ mmol/l}$  の  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  水溶液中に24時間浸漬し、イオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  を吸着させ (第1工程)、精製水で充分洗浄・乾燥後、5気圧、 $200^\circ\text{C}$  の水素雰囲気中で7時間還元して (第2工程)、白金とルテニウムとの合金を陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に優先的に担持させた。

【0100】さらに、 $0.5 \text{ mol/l}$  の硫酸に1時間浸漬して還元工程で還元されなかった混合物中の不要な  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  と  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  とを溶出した。その後、 $100^\circ\text{C}$ 、 $0.1\%$  の空気を含むアルゴンガス雰囲気下で10時間エージングする (第3工程) ことによって実施例の電極Bを得た。別途行った分析により電極Bに担持された白金およびルテニウム量はそれぞれ  $0.014 \text{ mg/cm}^2$ 、 $0.008 \text{ mg/cm}^2$  であることが、さらにTEM観察により、この触媒金属粒子の平均粒子径は  $1.0 \text{ nm}$  であることが確認された。

【0101】[実施例3] 陽イオン交換樹脂 (アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液) とカーボン粒子 (Vulcan XC-72) とを混練、加熱濃縮してペースト状にし、高分子 (FEP) フィルム上に製膜 (膜厚約  $1.3 \mu\text{m}$ ) した後、室温で乾燥した。

【0102】そして、上記陽イオン交換樹脂とカーボン粒子の混合体を  $38.3 \text{ mmol/l}$  の  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  と  $12.8 \text{ mmol/l}$  の  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  とを含む水溶液中に24時間浸漬し、イオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  と  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  とを吸着させた (第1工程) 後、精製水で充分洗浄・乾燥後1気圧、 $200^\circ\text{C}$  の水素雰囲気中で7時間還元させる (第2工程) ことによって白金とルテニウムとの合金を陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に優先的に担持させた。その後、同様に第1の工程と第2の工程とをさらにもう一度行った。

【0103】さらに、 $0.5 \text{ mol/l}$  の硫酸に1時間浸漬して還元工程で還元されなかった混合物中の不要な

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  と  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  とを溶出した。その後、 $100^\circ\text{C}$ 、 $0.1\%$  の空気を含むアルゴンガス雰囲気下で10時間エージングする (第3工程) ことによって実施例の電極Cを得た。別途行った分析により電極Cに担持された白金およびルテニウム量はそれぞれ  $0.015 \text{ mg/cm}^2$ 、 $0.008 \text{ mg/cm}^2$  であることが、さらにTEM観察により、この触媒金属粒子の平均粒子径は  $1.0 \text{ nm}$  であることが確認された。

【0104】[実施例4] 陽イオン交換樹脂 (アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液) とカーボン粒子 (Vulcan XC-72) とを混練、加熱濃縮してペースト状にし、高分子 (FEP) フィルム上に製膜 (膜厚約  $1.3 \mu\text{m}$ ) した後、室温で乾燥した。

【0105】そして、上記陽イオン交換樹脂とカーボン粒子の混合体を  $50 \text{ mmol/l}$  の  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  水溶液中に24時間浸漬し、イオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に  $\text{Ni}^{2+}$  を吸着させた (第1工程) 後、精製水で充分洗浄・乾燥後30気圧、 $180^\circ\text{C}$  の水素雰囲気中で6時間還元した (第2工程)。

【0106】引き続き、この陽イオン交換樹脂とカーボン粒子との混合物を  $50 \text{ mmol/l}$  の  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  水溶液中に24時間浸漬し、イオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  を吸着させた (第1工程) 後、精製水で充分洗浄・乾燥後、1気圧、 $200^\circ\text{C}$  の水素雰囲気中で5時間還元して (第2工程)、白金とニッケルとを陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に優先的に担持させた。

【0107】さらに上記混合物を再度  $50 \text{ mmol/l}$  の  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  水溶液中に24時間浸漬し、イオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  を吸着させた (第1工程) 後、精製水で充分洗浄・乾燥後、1気圧、 $200^\circ\text{C}$  の水素雰囲気中で12時間還元 (第2工程) して、白金とニッケルとの合金を陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に優先的に担持させた。

【0108】さらに、 $0.5 \text{ mol/l}$  の硫酸に一昼夜浸漬して還元工程で還元されなかった混合物中の不要な  $\text{Ni}^{2+}$  と  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  とを溶出して実施例の電極Dを得た。別途行った分析により電極Dに担持された白金量は約  $0.04 \text{ mg/cm}^2$  であることが、さらにTEM観察により、この触媒金属粒子の平均粒子径は  $1.2 \text{ nm}$  であることが確認された。

【0109】[実施例5] また、実施例2で製作した電極Bを  $100^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \text{ N}$  の硫酸水溶液中で24時間エージングし (第3工程)、電極E1を得た。さらに、実施例2で製作した電極Bを  $100^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \text{ N}$  の水酸化

ナトリウム水溶液中で24時間エージングし(第3工程)、電極E2を得た。

【0110】【実施例6】陽イオン交換樹脂(アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液)30gとカーボン粒子(Vulcan XC-72)2.8gとを混練、加熱濃縮してペースト状にし、高分子(FEP)フィルム上に製膜(膜厚約13 $\mu$ m)した後、室温で乾燥した。このようにして成形体を得た。上記陽イオン交換樹脂とカーボン粒子の成形体0.75gを50mmol/lの[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>水溶液100ml中に24時間浸漬し、イオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>を吸着させた後、精製水で充分洗浄・乾燥後1気圧、180℃の水素雰囲気中で24時間還元した。このようにして白金を陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面に優先的に担持させた。さらに、0.5mol/lの硫酸に5時間浸漬して還元工程で還元されなかった混合物中の不要な[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>を溶出して実施例の電極Fを得た。別途行った分析により電極Fに担持された白金量は0.015mg/cm<sup>2</sup>、であることが、さらにTEM観察により、この触媒金属粒子平均粒子径は1.0nmであることが確認された。

【0111】【比較例1】Pt-Ru担持カーボン(田中貴金属製、Vulcan XC-72に白金を18.6wt%、ルテニウムを14.4wt%担持)と陽イオン交換樹脂(アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液)とを混練、加熱濃縮してペースト状にし、高分子(FEP)フィルム上に製膜(膜厚約13 $\mu$ m)した後、室温で乾燥して比較例の電極Gを得た。電極Gの白金量が約0.05mg/cm<sup>2</sup>となるように、ペースト作製時のPt-Ru担持カーボンの量を調整した。

【0112】【比較例2】白金担持カーボン(田中貴金属製、Vulcan XC-72に白金を30wt%担持)と陽イオン交換樹脂(アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液)とを混練、加熱濃縮してペースト状にして、高分子(FEP)フィルム上に製膜(膜厚約13 $\mu$ m)したのち室温で乾燥して比較例の電極Hを得た。電極Hの白金量は、約0.05mg/cm<sup>2</sup>となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量を調整した。

【0113】【比較例3】陽イオン交換樹脂(アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液)とカーボン粒子(Vulcan XC-72)とを混練、加熱濃縮してペースト状にし、高分子(FEP)フィルム上に製膜(膜厚約13 $\mu$ m)した後、室温で乾燥した。

【0114】上記陽イオン交換樹脂とカーボン粒子の混合体を50mmol/lの[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>水溶液中に24時間浸漬し、イオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>を吸着させた(第1工程)後、精製水で充分洗浄・乾燥後1気圧、180℃の水素雰囲気中で7時間還元した(第2工程)。

【0115】引き続き、この陽イオン交換樹脂とカーボン粒子との混合物を50mmol/lの[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>水溶液中に24時間浸漬し、イオン交換反応により陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>を吸着させ(第1工程)、精製水で充分洗浄・乾燥後、5気圧、200℃の水素雰囲気中で7時間還元(第2工程)して、白金とルテニウムとの合金を陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に優先的に担持させた。

【0116】さらに、0.5mol/lの硫酸に1時間浸漬して還元工程で還元されなかった混合物中の不要な[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>と[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>とを溶出すことによって実施例の電極Iを得た。別途行った分析により電極Iに担持された白金およびルテニウム量はそれぞれ0.014mg/cm<sup>2</sup>、0.008mg/cm<sup>2</sup>であることが、さらにTEM観察により、この触媒金属粒子平均粒子径は1.0nmであることが確認された。

【0117】実施例の電極A、B、C、E1、E2、F、G、H、Iをアノードとし、電極Hをカソードとして、ホットプレス(140℃)にてイオン交換膜(デュボン社製、ナフィオン、膜厚約50 $\mu$ m)の両面にそれぞれ接合した後、撥水性を付与した導電性多孔質体のカーボンペーパーを両電極の外側にホットプレスにて接合し、単セルホルダーに組んで、それぞれセルA、セルB、セルC、セルE1、セルE2、セルF、セルG、セルH、セルIを得た。

【0118】また、実施例の電極Dをカソードとし、電極Hをアノードとして、ホットプレス(140℃)にてイオン交換膜(デュボン社製、ナフィオン、膜厚約50 $\mu$ m)の両面にそれぞれ接合した後、撥水性を付与した導電性多孔質体のカーボンペーパーを両電極の外側にホットプレスにて接合し、単セルホルダーに組んで、セルDを得た。

【0119】セルAとセルHとの電気化学的な特性をサイクリックボルタムメトリ法を用いて評価した。各セルの電極Aまたは電極Hの側を作用極、他方を対象極とした。作用極側に26℃で加湿した100ppmのCOを含むアルゴンガス、対象極側に水素ガスをそれぞれ30cc/min流し、300mV/RHEにて30分間保持した後、作用極側のガスをアルゴンガスに切り替えてさらに30分間保持した。

【0120】続いて、100mV/secにてそれぞれ50~800mV/RHE、50~1000mV/RHEの範囲で作用極の電位を掃印した。測定は26℃一定にておこなった。RHE電位は、開回路時の参照極に対する対象極の電位とした。その結果を図3に示す。

【0121】図3より、各セルではCO脱離のピークが観察できた。セルAの場合に観察されたCO脱離によるピークの立ち上がり電位がセルHの場合に比べてより早であり、その形状はセルHの場合に比べてよりブロードであった。この結果は、電極Aでは非晶質状態の触媒金属が担持されていることを支持するものである。

【0122】次に、各セルについて、供給ガスに酸素と、20ppmのCOを含む水素（2気圧、80℃）とを用い、0.5Vのセル電圧で運転した際の電流密度の経時変化を計測した。

【0123】セルAとGとについての結果を図4に示す。本発明の電極Aをアノードに用いたセルAの出力電流は、従来の電極Gをアノードの用いたセルGのものと同等であり、本発明の電極Aは白金担持量が従来の電極の1/3にもかかわらず、高い耐CO被毒性を有することが判った。

【0124】また、実施例1の電極製造過程における5気圧200℃の水素雰囲気中での還元工程を行う時間を0、1、3、5、10、30、50、100、250時間でおこなった電極を製作し、それぞれを電極Aの場合と同様に単セルに組んで20ppmのCOを含む水素（2気圧、80℃）を用い、0.5Vのセル電圧で運転した。

【0125】各セルの出力電流値から、出力電流密度に対する還元工程を行う時間の変化の影響を調べた結果を図5に示す。還元工程を行う時間が10時間以上の場合に、高い耐CO被毒性能が得られることがわかった。

【0126】次に、セルA、B、C、E1、E2、F、H、Iに酸素と20ppmのCOを含む水素とを供給し、セル電圧0.5Vで運転した。運転温度は、セルA～E2及びIでは80℃、セルFとHでは90℃であった。各セルの運転開始から120分後の出力電流値の値を図6に示す。セルA～E2は、セルIに比べて高い出力を示し、セルFはセルHに比べ高い出力を示した。

【0127】また、セルD、Hに供給ガスとして酸素と水素（2気圧、80℃）とを用い、0.5Vのセル電圧で運転した際の電流密度の経時変化を計測した結果を図7に示す。本発明の電極Dをカソードに用いたセルDの出力電圧は、従来の電極Hをカソードの用いたセルHより高く、本発明の電極Dは白金担持量が従来の電極と同等であるにもかかわらず、酸素還元反応に対して高い活性を有することが判った。

【0128】これらのことは、本発明の電極が、陽イオン交換樹脂とカーボン粒子と金属元素を含む触媒金属とを含み、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路とカーボン粒子表面との接面に、触媒金属粒子が主に担持されている固体高分子電解質-触媒複合電極であって、その触媒金属が非晶質状態であることにより、また平均粒子径が1.5nm以下であることにより、触媒金属の単位重量あたりの触媒活性が向上したことによっている。

【0129】さらに、実施例1の電極製造方法過程における還元工程における圧力、還元温度、還元時間を調節することによって、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に担持された触媒金属量が、全触媒金属担持量の25、30、50、70、80、90wt%であるような電極を製作した。それぞれを電極Aの場合と同様に単セルに組んで50ppmのCOを含む水素（2気圧、90℃）を用い、0.5Vのセル電圧で運転し、各セルの出力電流値を測定した。

【0130】出力電流密度と、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に担持された触媒金属量の全触媒金属担持量に対する割合との関係を図8に示す。実施例1に示した方法で製作した本発明の電極では、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に担持された触媒金属量の全触媒金属担持量に対する割合が80wt%を越えたときに、特に高い性能になることが判った。

【0131】

【発明の効果】本発明の燃料電池用電極によれば、活性が高く、触媒利用率の大きい電極が得られ、安価で、耐CO被毒特性またはメタノールの電気化学的酸化反応に対する活性が高い高性能な燃料電池が可能となる。

【0132】また、本発明の燃料電池用電極の製造方法によれば、カーボン粒子表層に形成される三相界面に触媒金属が担持されるため、すべての触媒金属をその三相界面で有効に働かせることが可能で、触媒金属の利用効率の向上はもちろん、電極の高活性化をはかることも可能となる。そして、少ない触媒金属量で、高効率な燃料電池用電極を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】固体高分子形燃料電池の一例の概略断面図。

【図2】本発明の電極と、Pt-Ru担持カーボンおよび陽イオン交換樹脂をカーボンペーパー上に塗布したものとのX-ray回折パターンと比較図。

【図3】セルAとセルHとのサイクリックボルタモグラムを示す図。

【図4】セルAとセルGとの出力電流密度の経時変化を示す図。

【図5】出力電流密度と第2の工程における還元時間との関係を示す図。

【図6】セルA、B、C、E1、E2、F、HおよびIの出力電流密度を示す図。

【図7】セルDとセルHとの出力電流密度の経時変化を示す図。

【図8】出力電流密度と、陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路に接するカーボン粒子表面に担持された触媒金属量の全触媒金属担持量に対する割合との関係を示す図。

【図9】陽イオン交換樹脂-触媒複合電極の構造の例。

【図10】従来の電極の、カーボン粒子の表層の状態を

示す概念図。

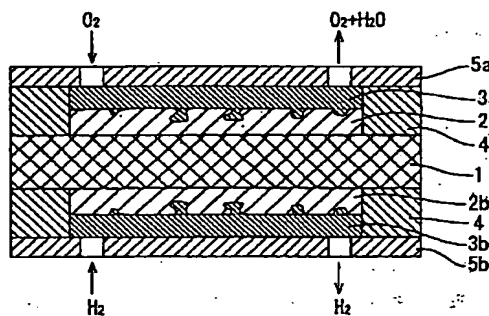
【図 11】 本発明の電極の、カーボン粒子の表層の状態を示す概念図。

【符号の説明】

- 1 固体高分子電解質膜  
2 a カソード  
2 b アノード  
3 a, 3 b 集電体  
4 パッキン  
5 a 正極板

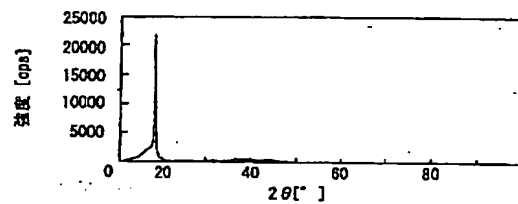
- 5 b 負極板  
101 カーボン粒子  
102 陽イオン交換樹脂  
103 イオン交換膜  
104 細孔  
111、121 カーボン粒子  
112、122 陽イオン交換樹脂のプロトン伝導経路  
113、123 陽イオン交換樹脂の骨格部  
114、115、125 触媒金属粒子

【図 1】

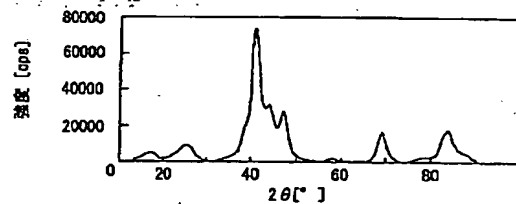


【図 2】

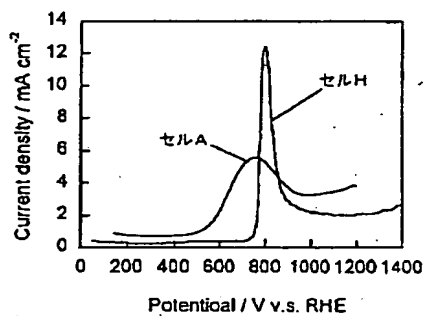
【2-a】



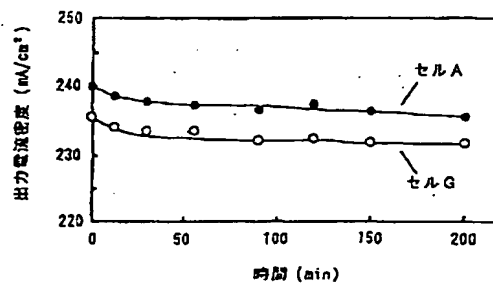
【2-b】



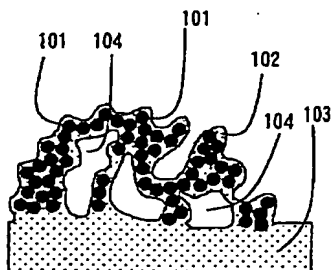
【図 3】



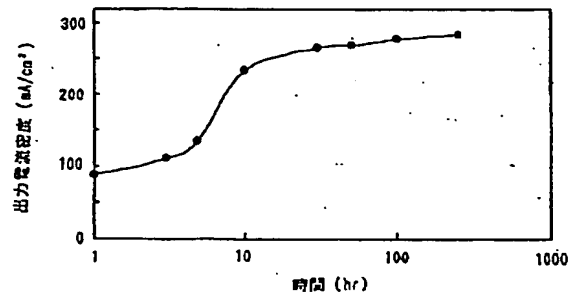
【図 4】



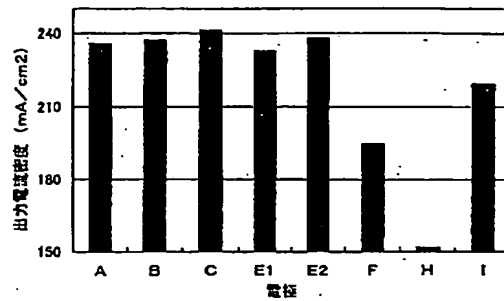
【図 9】



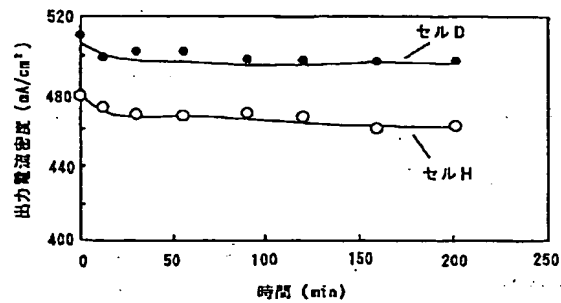
【図5】



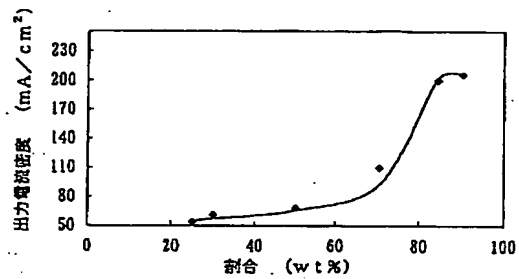
【図6】



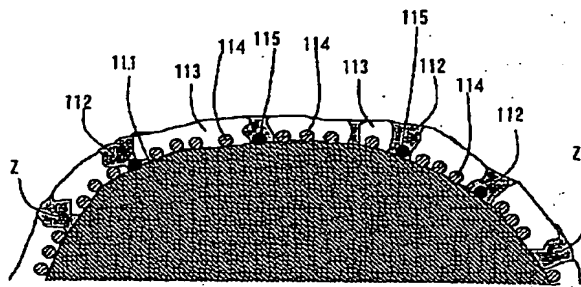
【図7】



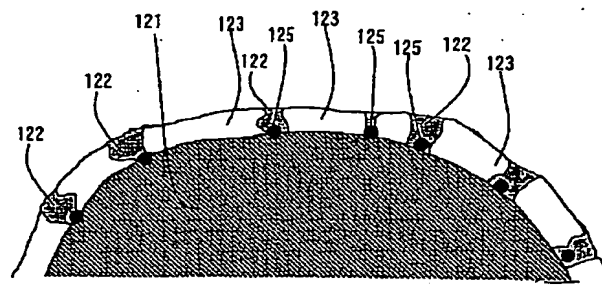
【図8】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB05 BB17  
 EE02 EE03 EE04 EE05 HH01  
 HH05 HH08 HH10  
 5H026 AA06 BB03 BB10 EE02 EE05  
 HH01 HH05 HH08 HH10